

C

**MOLDING MATERIAL**

Patent Number: JP4258619  
Publication date: 1992-09-14  
Inventor(s): NAKAZAWA KAZUMI; others: 03  
Applicant(s):: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP4258619  
Application Number: JP19910040539 19910213  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F279/02 ; C08F265/06 ; F25D23/08  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To provide a molding material for a molding which does not cause stress-cracking even in contact with a new fluorocarbon gas such as Flon 141b or Flon 123, does not decrease in hardness and modulus even when swollen and is used in contact with a heat-insulating material prepared by using a fluorocarbon gas as a blowing agent.

**CONSTITUTION:**A molding material for a molding used in contact with a heat-insulating material prepared by using a fluorocarbon gas as a blowing agent, said molding comprising a rubber-modified aromatic vinyl resin comprising 5-40 pts.wt. rubbery polymer (I) and 95-60 pts.wt. monomer component (II) comprising 9.5-94.5wt.% aromatic vinyl compound, 5-90wt.% vinyl cyanide compound, 0.5-30wt.% unsaturated carboxylic acid amide and 0-74.5wt.% another copolymerizable monomer and having a grafting ratio of the graft component upon the rubbery polymer (I) of 5wt.%.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-258619

(43) 公開日 平成4年(1992)9月14日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 279/02	MQP	7142-4 J		
265/06	MQM	7142-4 J		
F 2 5 D 23/08		8511-3 L		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-40539

(22) 出願日 平成3年(1991)2月13日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 中沢 和美

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 伊集院 乗明

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 中村 純

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形材料

(57) 【要約】

【目的】 フロン141b、フロン123などの新フロンガスに対し、ストレスクラックがなく、膨潤による硬度およびモジュラスの低下を起こさない、フロンガスを発泡剤とする断熱材に接触させる成形品の成形材料を提供することを目的とする。

【構成】 ゴム状重合体 (I) 5~40重量部、ならびに (a) 芳香族ビニル化合物 9.5~94.5重量%、(b) シアン化ビニル化合物 5~90重量%、(c) 不飽和カルボン酸アミド 0.5~30重量%、および (d) その他の共重合可能な単量体 0~74.5重量% からなる単量体成分 (II) 95~60重量部 [ただし、(I) + (II) = 100重量部] の構成成分からなり、かつゴム状重合体 (I) にグラフトされているグラフト成分のグラフト率が5重量%以上であるゴム変性芳香族ビニル系樹脂からなることを特徴とする、フロンガスを発泡剤とする断熱材に接触させる成形品の成形材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム状重合体 (I) 5~40重量部、ならびに (a) 芳香族ビニル化合物 9.5~94.5重量%、(b) シアン化ビニル化合物 5~90重量%、(c) 不飽和カルボン酸アミド 0.5~30重量%、および (d) その他の共重合可能な単量体 0~74.5重量% からなる単量体成分 (II) 95~60重量部 [ただし、(I) + (II) = 100重量部] の構成成分からなり、かつゴム状重合体 (I) にグラフトされているグラフト成分のグラフト率が5重量%以上であるゴム変性芳香族ビニル系樹脂からなることを特徴とする、フロンガスを発泡剤とする断熱材に接触させる成形品の成形材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、断熱材の発泡剤として使用されるフロンなどに対し、耐ストレスクラック性に優れたゴム変性芳香族ビニル系樹脂からなる成形材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電気冷蔵庫などの内箱材料および枠材として、ABS樹脂が広く使用されている。通常、電気冷蔵庫の内箱はABS樹脂を押しだしてシートにし真空成形により、またその枠材は射出成形により形成され、その優れた外観と優れた機械的強度が特徴になっている。電気冷蔵庫の内箱、枠材は断熱材と接触するが、この断熱材は一般的に発泡ウレタンであり、その発泡剤にはフロン11が使用されている。ところが、このフロン11は、モントリオール議定書締結国会議により西暦2000年には使用できなくなる。このフロン11に替

わるべきフロンとして、フロン141b、フロン123が候補として挙げられているが、これらのフロンに対し適したABS樹脂をはじめとするゴム変性スチレン系樹脂は未だに開発されていないのが現状である。

【0003】 フロン11がフロン141b、フロン123に代替される場合、予想される問題点は、ABS樹脂などへの溶解性が強いということである。フロン11に対しては、現行の一般的なABS樹脂においてもほとんど侵されことなく充分に使用に耐えうるが、フロン141b、フロン123はABS樹脂の溶解力が強く、スト

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、これら新フロンに対しストレスクラックがなく、膨潤による硬度およびモジュラスの低下を起こさない、フロンガスを発泡剤とする断熱材に接触させる成形品の成形材料を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ゴム状重合体 (I) 5~40重量部、ならびに (a) 芳香族ビニル化合物 9.5~94.5重量%、(b) シアン化ビニル化合物 5~90重量%、(c) 不飽和カルボン酸アミド 0.5~30重量%、および (d) その他の共重合可能な単量体 0~74.5重量% からなる単量体成分 (II) 95~60重量部 [ただし、(I) + (II) = 100重量部] の構成成分からなり、かつゴム状重合体 (I) にグラフトされているグラフト成分のグラフト率が5重量%以上であるゴム変性芳香族ビニル系樹脂 (以下「ゴム変性芳香族ビニル系樹脂」という) からなることを特徴とする、フロンガスを発泡剤とする断熱材に接触させる成形品の成形材料を提供するものである。

【0006】 本発明のゴム変性芳香族ビニル系樹脂は、ゴム状重合体 (I) の存在下に単量体成分 (II) をグラフト重合して得られるグラフト系のグラフト共重合体樹脂であっても、またゴム状重合体 (I) と単量体成分 (II) の共重合体とをブレンドした得られるブレンド系グラフト共重合体樹脂であっても、さらにはこれらのグラフト系およびブレンド系のグラフト共重合体樹脂のブレンド物であってもよい。

【0007】 本発明のゴム変性芳香族ビニル系樹脂に使用されるゴム状重合体 (I) としては、例えばポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体などのジエン系ゴム状重合体、該ジエン系ゴム状重合体の水素添加物、エチレン-プロピレン (ジエン) ゴム、アクリルゴムなどが挙げられ、これらは1種または2種以上で使用される。ゴム状重合体 (I) の使用量は、(I) ~ (II) 成分の合計量100重量部に対し、5~40重量部、好ましくは10~35重量部であり、5重量部未満では充分な耐衝撃性が得られず、一方40重量部を超えると成形加工性、耐フロン性が劣る。

【0008】 次に、単量体成分 (II) を構成する (a) 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、t-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロマスチレン、フルオロスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、特にスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。これらの (a) 芳香族ビニル化合物は、単独であるいは2種以上混合して用いられる。

(a) 芳香族ビニル化合物の使用量は、単量体成分 (I) 中に9.5~94.5重量%、好ましくは15~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%であり、

9. 5重量%未満では充分な成形加工性が得られず、一方94. 5重量%を超えると耐衝撃性、耐フロン性が劣る。

【0009】また、単量体成分(II)を構成する(b)シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、これらは1種または2種以上で使用される。この(b)シアン化ビニル化合物としては、特にアクリロニトリルが好ましい。(b)シアン化ビニル化合物の使用量は、単量体成分(II)中に5~90重量%、好ましくは15~80重量%、さら

に好ましくは25~70重量%であり、5重量%未満では充分な耐フロン性、耐衝撃性が得られず、一方90重量%を超えると成形加工性、耐衝撃性が劣る。

【0010】さらに、単量体成分(II)中の(c)不飽和カルボン酸アミドとしては、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられ、これらは単独あるいは2種以上併用される。特に、この(c)不飽和カルボン酸アミドは、本発明のゴム変性芳香族ビニル系樹脂にとって、フロン141b、フロン123に対しストレスクラック、膨潤による硬度およびモジュラス低下を起こさないための必須の成分である。(c)不飽和カルボン酸アミドの使用量は、単量体成分(II)中に0. 5~30重量%、好ましくは1~25重量%、さらに好ましくは2~20重量%であり、0. 5重量%未満では目的とする耐フロン性が得られず、一方30重量%を超えても耐フロン性はそれ以上向上しない。

【0011】さらに、(d)その他の共重合可能な単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートなどのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの不飽和酸無水物；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-(p-メチルフェニル)マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどの $\alpha$ -または $\beta$ -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物；グリシジルメタクリレートなどのエポキシ化合物などが挙げられる。これらの(d)その他の共重合可能な単量体は、1種単独あるいは2種以上を併用することができ

る。

(d)その他の共重合可能な単量体の使用量は、単量体成分(II)中に0~74. 5重量%、好ましくは0~59重量%であり、74. 5重量%を超えると耐衝撃性が低下する。

【0012】以下、本発明のゴム変性芳香族ビニル系樹脂の具体例を、下記に列挙する。

①下記(A-1)からなるゴム変性芳香族ビニル系樹脂

②下記(A-1)/下記(B-1)からなるゴム変性芳香族ビニル系樹脂

③下記(A-2)/下記(B-1)からなるゴム変性芳香族ビニル系樹脂

④下記(A-1)/下記(B-2)からなるゴム変性芳香族ビニル系樹脂

⑤上記②に下記(A-2)および/または下記(B-2)を添加してなるゴム変性芳香族ビニル系樹脂上記①~⑤のゴム変性芳香族ビニル系樹脂の中で、好ましくは①~③、⑤、さらに好ましくは②~③、⑤である。

【0013】(A-1)；ゴム状重合体(I)の存在下に、(a)芳香族ビニル化合物、(b)シアン化ビニル化合物、(c)不飽和カルボン酸アミドおよび必要に応じて使用される(d)その他の共重合可能な単量体を重合して得られるグラフト共重合体

(A-2)；(A-1)において、(c)不飽和カルボン酸アミドを用いないで得られるグラフト共重合体

(B-1)；(a)芳香族ビニル化合物、(b)シアン化ビニル化合物、(c)不飽和カルボン酸、必要に応じて使用される(d)その他の共重合可能な単量体を重合して得られる共重合体

(B-2)；(B-1)において、(c)不飽和カルボン酸アミドを用いないで得られる共重合体

【0014】なお、上記の(A-1)~(A-2)のグラフト共重合体、(B-1)~(B-2)の共重合体の組成割合は、本発明の目的とするゴム変性芳香族ビニル系樹脂が得られるように適宜設定される。例えば、上記(A-1)~(A-2)のグラフト共重合体中のゴム状重合体(I)の使用量は、好ましくは5~80重量部、さらに好ましくは10~70重量部であり、一方単量体成分(II)の使用量は、好ましくは95~20重量部、さらに好ましくは90~30重量部〔ただし、(I)+(II)=100重量部〕である。また、上記(A-1)~(A-2)のグラフト共重合体、あるいは(B-1)~(B-2)の共重合体に使用される単量体成分(II)中の、(a)芳香族ビニル化合物の好ましい使用量は9~95重量%、さらに好ましくは15~80重量%、(b)シアン化ビニル化合物の好ましい使用量は5~90重量%、さらに好ましくは15~80重量%、(c)不飽和カルボン酸アミドの好ましい使用量は0~50重量%、さらに好ましくは0~40重量%、(d)その他の共重合可能な単量体の好ましい使用量は、0~86重

量%、さらに好ましくは0~80重量%である。なお、(A-1)~(A-2)のグラフト共重合体および上記(B-1)~(B-2)の共重合体中の各成分の使用量は、重合転化率100%と仮定したときのものであり、従ってグラフト共重合体および共重合体の構成組成割合に該当するものである。

【0015】以上のような本発明のゴム変性芳香族ビニル系樹脂のグラフト率は、5重量%以上、好ましくは10~150重量%、さらに好ましくは30~120重量%であり、5重量%未満では耐衝撃性、成形加工性、耐フロニング性が劣るものとなる。ここで、グラフト率は、グラフト共重合体のゴム量に対し、ゴム状重合体に直接グラフト結合している共重合体成分の割合をいう。このグラフト率は、重合開始剤量、重合温度などによって制御することができる。このグラフト率の具体的な求め方は、まずゴム変性芳香族ビニル系樹脂2gを室温のアセトンに投入し、充分攪拌し、不溶解分(w)を求める。一方、不溶解分(w)中のゴム状重合体量は、重合処方をもとに算出することができる。この算出されたゴム状重合体量をRとし、次式よりグラフト率を求める。

グラフト率(重量%) =  $\{(w-R)/R\} \times 100$

【0016】本発明のゴム変性芳香族ビニル系樹脂の製造方法は、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどをゴム状重合体として使用する場合には、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、バルク重合などが、またエチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム、スチレン-ブタジエンのブロック体およびその水添物などをゴム状重合体として使用する場合には、溶液重合、バルク重合を用いることが一般的である。これらは、通常よく知られたグラフト重合法でよい。また、単量体成分(II)のみから構成された共重合体を得るには、通常よく知られた重合法でよい。すなわち、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、バルク重合が用いられる。重合後のポリマー〔(I)~(II)成分からなるグラフト共重合体、(II)成分のみからなる共重合体〕は、凝固-洗浄、脱溶などの回収工程を経て乾燥後、粉体または粒体とする。これらポリマーのブレンド時、熱安定剤、滑剤などを添加しベレット化することで射出成形、押出成形に供する。電気冷蔵庫の内箱は、押し出しシートをさらに真空成形することによって得られる。

【0017】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種評価は、次のようにして測定した値である。

#### 膨潤度

ブレンドパウダーを220℃で2mm厚にプレスし、30×30mmのテストシートとしたのち、フロン123を入れたデシケータに入れ、23℃×24時間、蒸気中に放

置したのち、フロン123の吸収量を求め、膨潤度とした。

#### 臨界歪

1. 1mm厚に押し出したシートを、1/4" 精円治具に取付け、フロン123の入ったデシケータに入れ、35℃×16時間、蒸気中に放置したのち、手で折ってクラックの入る歪量を臨界歪とした。

#### 硬度変化

1. 1mm厚に押し出したシートの初期硬度と、フロン123の入ったデシケータに入れ35℃で16時間蒸気中に放置したのちのシートの硬度を、ショアD硬度にて測定しその変化を調べた。

【0018】参考例1 (グラフト共重合体A-1の調製)

反応器に、ポリブタジエンゴム〔日本合成ゴム(株)製、JSR #700〕40部(固形分換算)、スチレン(ST)10.8部、アクリロニトリル(AN)7.2部、t-ドデシルメルカプタン0.1部、オレイン酸カリウム0.5部、イオン交換水150部を仕込み、40℃に昇温後、ピロリン酸ナトリウム0.3部、デキストロース0.35部、硫酸第一鉄0.01部とクメンハイドロパーオキシド0.1部を添加して重合を開始させた。重合開始1時間経過後、ST21.8部、AN20.2部、t-ドデシルメルカプタン0.2部、クメンハイドロパーオキシド0.3部を3時間にわたって連続的に添加し、その後、さらにピロリン酸ナトリウム0.1部、デキストロース0.11部、硫酸第一鉄0.003部とクメンハイドロパーオキシド0.1部を添加して1時間重合を継続させた。重合転化率は96%であった。得られたラテックスに老化防止剤を添加したのち、塩化カルシウムで凝固しこれを分離、水洗、乾燥してグラフト率70%のグラフト共重合体A-1を得た。

【0019】参考例2 (グラフト共重合体A-2の調製)

反応器に、ポリブタジエンゴム〔日本合成ゴム(株)製、JSR #700〕40部(固形分換算)、スチレン(ST)9部、アクリロニトリル(AN)7.2部、アクリルアミド(AAm)1.8部、t-ドデシルメルカプタン0.1部、オレイン酸カリウム0.5部、イオン交換水150部を仕込み、40℃に昇温後、ピロリン酸ナトリウム0.3部、デキストロース0.35部、硫酸第一鉄0.01部とクメンハイドロパーオキシド0.1部を添加して重合を開始させた。重合開始1時間経過後、ST17.6部、AN20.2部、AAm4.2部、t-ドデシルメルカプタン0.2部、クメンハイドロパーオキシド0.3部を3時間にわたって連続的に添加し、その後、さらにピロリン酸ナトリウム0.1部、デキストロース0.11部、硫酸第一鉄0.003部とクメンハイドロパーオキシド0.1部を添加して1時間重合を継続させた。重合転化率は96%であった。得

られたラテックスに老化防止剤を添加したのち、塩化カルシウムで凝固しこれを分離、水洗、乾燥してグラフト率73%のグラフト共重合体A-2を得た。

【0020】参考例3 (グラフト共重合体A-3の調製)

参考例2においてアクリルアミドをメタクリルアミドに代えて、グラフト率71%のグラフト共重合体A-3を得た。

参考例4 (グラフト共重合体A-4の調製)

反応器に、ポリブタジエンゴム〔日本合成ゴム(株) 10 製、JSR #700〕26部(固形分換算)、オレイン酸カリウム0.5部、イオン交換水150部を仕込み、40℃に昇温後、ピロリン酸ナトリウム0.3部、デキストローズ0.35部、硫酸第一鉄0.01部、クメンハイドロパーオキシド0.1部、ST31部、AN35.6部、AAm7.4部、t-ドデシルメルカプタン0.45部、クメンハイドロパーオキシド0.25部を5時間にわたって連続的に添加し、その後、さらにピロリン酸ナトリウム0.1部、デキストローズ0.11部、硫酸第一鉄0.003部とクメンハイドロ 20 パーオキシド0.1部を添加して1時間重合を継続させた。重合転化率は95%であった。得られたラテックスに老化防止剤を添加したのち、塩化カルシウムで凝固しこれを分離、水洗、乾燥してグラフト率87%のグラフト共重合体A-4を得た。

【0021】参考例5 (グラフト共重合体A-5の調製)

参考例4において、単量体成分をST37.4部、AN36.0部、AAm0.6部とする以外は、同様の重合を行い、グラフト率83%のグラフト共重合体A-5を得た。 30

参考例6 (グラフト共重合体A-6の調製)

参考例4において、単量体成分をST30部、AN33部、AAm7部、エチルアクリレート4部とする以外は、同様の重合を行い、グラフト率85%のグラフト共重合体A-6を得た。

参考例7 (グラフト共重合体A-7の調製)

反応器に、EPDM〔日本合成ゴム(株)製、JSR EP24〕26部、ST37部、AN33.3部、AAm3.7部、トルエン100部を仕込みゴムが完全に溶解したのち、t-ドデシルメルカプタン0.1部、ジベンゾイルパーオキシド0.2部、t-ブチルパーオキシ-1-プロピルカーボネート0.2部、ジクミルパーオキシド0.1部を加え、1000で7時間重合を行った。重合転化率は96%であった。水蒸気蒸留によつて未反応単量体を除去したのち、粉碎、乾燥してグラフト率53%のグラフト共重合体A-7を得た。

【0022】参考例8 (共重合体B-1の調製)

反応器に、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2.5部、イオン交換水300部を仕込み、60℃に昇温した 50

のち、過硫酸カリウム0.3部、酸性亜硫酸ソーダ0.1部、ST50部、AN45部、AAm5部、t-ドデシルメルカプタン0.45部を5時間にわたって連続的に添加し、その後さらに1時間重合を継続させた。重合転化率は98%であった。得られたラテックスを塩化カルシウムで凝固し、これを分離、水洗、乾燥して共重合体B-1を得た。

参考例9 (共重合体B-2の調製)

参考例8において、単量体成分をST45部、AN45部、AAm10部とした以外は、同様の方法で共重合体B-2を得た。

参考例10 (共重合体B-3の調製)

参考例8で単量体成分をST45部、AN40部、AAm5部、エチルアクリレート5部とした以外は、同様の方法で共重合体B-3を得た。

参考例11 (共重合体B-4の調製)

参考例8 (共重合体B-1)で、単量体成分をST45部、AN40部、AAm5部、メチルメタクリレート5部として同様の方法で共重合体B-4を得た。

【0023】参考例12 (共重合体C-1の調製)

反応器に、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ2.5部、イオン交換水300部を仕込み、60℃に昇温したのち、過硫酸カリウム0.3部、酸性亜硫酸ソーダ0.1部、ST74部、AN26部、t-ドデシルメルカプタン0.45部を5時間にわたって連続的に添加し、その後さらに1時間重合を継続させた。重合転化率は98%であった。得られたラテックスを塩化カルシウムで凝固しこれを分離、水洗、乾燥して共重合体C-1を得た。

参考例13 (共重合体C-2の調製)

参考例12 (共重合体C-1)において、単量体成分をST45部、AN55部として同様の方法で共重合体C-2を得た。

【0024】実施例1~5、比較例1

参考例で調製したグラフト共重合体、共重合体を表1~2に示す配合処方混合し、ペント付き押し出し機で樹脂温度230℃で溶融混合し、押し出しすることによりペレットを製造した。このペレットを用い、30φ押し出し機によりシリンダー温度220℃、金型温度210℃でシートを作製し、各物性を評価した。結果を表1~2に示す。表1~2から明らかなように、実施例1~4は、グラフト共重合体A-1には不飽和カルボン酸アミドが含まれていないが、共重合体B-1~4には含まれているため、比較例1に比べ膨潤度が格段に下がり、臨界歪および硬度変化が大きく改善される。特に、実施例2のように、不飽和カルボン酸アミド量が増すとその効果はさらに大きくなる。

実施例6~11

配合処方を表1~2に変更した以外は、実施例1と同様にして実験した。結果を表1~2に示す。実施例6~1

1では、グラフト共重合体A-2~5、共重合体B-2の双方に不飽和カルボン酸アミドを含む場合には、さらに膨潤度が小さくなる。ただし、実施例9のように、不飽和カルボン酸アミドを含まない共重合体C-1も同時に配合すると膨潤度は上昇する傾向を示すが、比較例1に比べれば極めて優れている。

#### 【0025】実施例12~14

配合処方表1~2に変更した以外は、実施例1と同様にして実験した。結果を表1~2に示す。ゴム状重合体を26部使用したグラフト共重合体単独の場合において、ブレンド系と同様の傾向を示す。ゴム状重合体の実施例14のように変わっても、不飽和カルボン酸アミドが共重合されていると膨潤度、硬度変化が小さくなる。\*

#### \*比較例2

配合処方を表2に変更した以外は、実施例1と同様にして実験した。結果を表2に示す。アクリロニトリル共重合量を増すと、比較例2は、比較例1に較べて膨潤度、硬度変化が小さくなるが外観が極めて悪くなり、褐色に変色する。

#### 比較例3~4

配合処方を表2に変更した以外は、実施例1と同様にして実験した。結果を表2に示す。樹脂中、不飽和カルボン酸アミド量が0.5%未満であると膨潤度、硬度変化が大きくなり耐フロン性に劣る。

#### 【0026】

#### 【表1】

	配合処方 (部)			アミド量 (%)	膨潤度 (%)	臨界歪 (%)	硬度変化 (ショアD硬度)	外観
	A	B	C					
実施例1	A-1 60	B-1 40	-	2.0	54	1.4以上	75→65	○
実施例2	A-1 60	B-2 40	-	4.0	8.5	1.4以上	75→72	○
実施例3	A-1 60	B-3 40	-	2.0	35	1.4以上	73→70	○
実施例4	A-1 60	B-4 40	-	2.0	41	1.4以上	73→68	○
実施例5	A-1 50	B-2 50	-	5.0	3.4	1.4以上	80→78	○
実施例6	A-2 50	B-2 50	-	8.0	0.0	1.4以上	80→80	○
実施例7	A-3 50	B-2 50	-	8.0	0.0	1.4以上	78→78	○
実施例8	A-3 50	B-3 50	-	5.5	0.0	1.4以上	81→81	○
実施例9	A-3 50	B-2 40	C-1 10	5.0	11	1.4以上	81→78	○

#### 【0027】

#### 【表2】

	配合処方 (部)			アミド量 (%)	膨潤度 (%)	臨界歪 (%)	硬度変化 (ショアD硬度)	外観
	A	B	C					
実施例10	A-4 60	B-2 40	-	8.4	0.0	1.4以上	83→83	○
実施例11	A-5	B-2	-	4.2	9.5	1.4以上	83→82	○

11				12				
	60	40	-					
実施例12	A-4	-	-	7.4	0.1	1.4以上	73→73	○
	100	-	-					
実施例13	A-6	-	-	7.0	0.2	1.4以上	72→72	○
	100	-	-					
実施例14	A-7	-	-	3.7	5.0	1.4以上	73→72	○
	100	-	-					
比較例1	A-1	-	C-1	0.0	235	0.18	75→20	○
	60	-	40					
比較例2	A-1	-	C-2	0.0	0.8	1.4以上	76→76	×
	60	-	40					褐色
比較例3	A-1	B-1	C-1	0.8	182	0.32	68→46	○
	60	6	34					
比較例4	A-5	-	-	0.3	175	0.41	72→51	○
	100	-	-					

【0028】

【発明の効果】本発明のゴム変性芳香族ビニル系樹脂からなる成形材料は、特にフロン141b、フロン123に対し、ストレスクラック、膨潤による硬度およびモジュラス低下を引き起こすことがなく、従ってこれらのフ

ロンガスを発泡剤とする断熱材に接触する成形品の成形材料として極めて高い性能を発揮する。上記の断熱材と接触する成形品としては、例えば電気冷蔵庫、冷凍庫、アイスボックス、製氷機、保温庫、ハウジングなどが挙げられる。

フロントページの続き

(72)発明者 古山 建樹  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内